

PAT-NO: JP401119577A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 01119577 A
TITLE: PRODUCTION OF CONCRETE PRODUCT
PUBN-DATE: May 11, 1989

INVENTOR-INFORMATION:
NAME
MORITA, TETSUO

ASSIGNEE-INFORMATION:
NAME COUNTRY
MAEDA SEIKAN KK N/A

APPL-NO: JP62275258
APPL-DATE: October 30, 1987

INT-CL (IPC): C04B041/65, C04B041/69

ABSTRACT:

PURPOSE: To produce the title product having excellent water tightness, durability, strength, wear resistance, acid resistance, and surface smoothness by forming the film of ceramics or metal on the surface of a concrete product into which specific fine powder is incorporated.

CONSTITUTION: The surface 1A of the concrete product 1 into which the fine powder having pozzolan activity or microfiller effect (e.g.: silica fume) 3 is incorporated is subjected to pregrinding 4 and thereafter, an abrasive material is blown by 5∼7kg/cm<SP>2</SP> compressed air to blast 5 and roughen the

surface 1A. A working gas is then supplied continuously from a working gas supplying device 8 to a plasma generator 9 and a power source is supplied to the positive electrode and negative electrode provided in the device 9 from a power supply device 10 to generate plasma. The plasma jet is injected from the small hole of the device 9. Ceramics or metal 1 is incorporated into the plasma jet and is thermally sprayed 7 onto the surface 1A of the concrete product 1 to form the film 2 of the ceramics or the metal thereon.

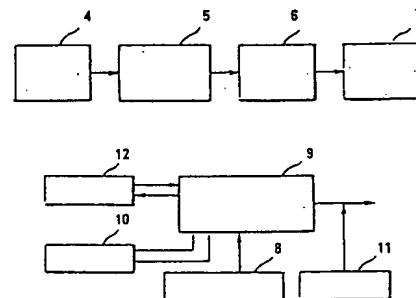
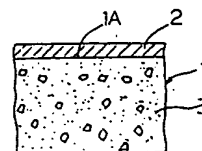
COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

(54) PRODUCTION OF CONCRETE PRODUCT

- (11) 1-119577 (A) (43) 11.5.1989 (19) JP
 (21) Appl. No. 62-275258 (22) 30.10.1987
 (71) MAEDA SEIKAN K.K. (72) TETSUO MORITA
 (51) Int. Cl. C04B41/65, C04B41/69

PURPOSE: To produce the title product having excellent water tightness, durability, strength, wear resistance, acid resistance, and surface smoothness by forming the film of ceramics or metal on the surface of a concrete product into which specific fine powder is incorporated.

CONSTITUTION: The surface 1A of the concrete product 1 into which the fine powder having pozzolan activity or microfiller effect (e.g.: silica fume) 3 is incorporated is subjected to pregrinding 4 and thereafter, an abrasive material is blown by 5~7kg/cm² compressed air to blast 5 and roughen the surface 1A. A working gas is then supplied continuously from a working gas supplying device 8 to a plasma generator 9 and a power source is supplied to the positive electrode and negative electrode provided in the device 9 from a power supply device 10 to generate plasma. The plasma jet is injected from the small hole of the device 9. Ceramics or metal 1 is incorporated into the plasma jet and is thermally sprayed 7 onto the surface 1A of the concrete product 1 to form the film 2 of the ceramics or the metal thereon.



6: preheating stage, 12: water circulating device

(54) METHOD FOR APPLYING MORTAR MATERIAL

- (11) 1-119578 (A) (43) 11.5.1989 (19) JP
 (21) Appl. No. 62-275030 (22) 30.10.1987
 (71) MURATA K.K. (72) TOSHIRO MURATA
 (51) Int. Cl. C04B41/71, C04B41/65

PURPOSE: To obtain a mortar material having excellent water resistance, chemical resistance, durability, weatherability, and adhesiveness by coating a sealer and specific mortar material on a completely cleaned concrete surface.

CONSTITUTION: A resin liquid and if necessary tackiness additive of $\leq 0.3\text{wt.}\%$ of the weight of the mixture and tiling of $\leq 0.7\text{wt.}\%$ are added to the mortar material prep'd. by uniformly mixing 0.8~1.5 weight times hard sand (e.g.: hard silica sand) having $\leq 1\text{mm}$ diameter with the mixture composed of 60~70wt.% cement, 30~40wt.% blast furnace slag having $\leq 5\mu$ grain size by which the mortar material is obtd. After a sealer is coated on the completely cleaned concrete surface to about 10 μm thickness, the above-mentioned mortar material is coated thereon.

(54) HEAT TREATMENT OF SUPERCONDUCTING CERAMICS OF COMPOSITE OXIDE SYSTEM

- (11) 1-119579 (A) (43) 11.5.1989 (19) JP
 (21) Appl. No. 62-277175 (22) 30.10.1987
 (71) KOBE STEEL LTD (72) TAKAO FUJIKAWA(4)
 (51) Int. Cl. C04B41/80, C30B29/22, H01B12/00, H01L39/12

PURPOSE: To obtain superconducting ceramics having excellent superconducting characteristics by subjecting a superconducting ceramics member of a composite oxide system consisting basically of a rare earth metal, alkaline earth metal and copper oxide to a heat treatment at a prescribed temp. in a high-pressure gaseous atmosphere having an oxygen partial pressure of a specific value or above.

CONSTITUTION: The superconducting ceramics member of the composite oxide system consisting basically of the rare earth metal (e.g.: Y), the alkaline earth metal (e.g.: Ba) and the copper oxide is prep'd. This superconducting ceramics member is then heat-treated by holding the member in the high-pressure gaseous atmosphere having $\geq 4\text{kgf/cm}^2$ oxygen partial pressure at the temp. above ($T_t - 350$)°C and below T_t °C when the transformation temp. of the ceramics between the superconducting phase and nonsuperconducting phase is designated as T_t °C and the above-mentioned transformation temp. under 1kgf/cm² oxygen partial pressure as T_t °C. The control of the change of crystal structure is thereby enabled and the superconducting ceramics exhibiting the good superconducting characteristics is obtd.

⑫ 公開特許公報(A) 平1-119577

⑬ Int.Cl.⁴

C 04 B 41/65
41/69

識別記号

庁内整理番号

6939-4G
6939-4G

⑭ 公開 平成1年(1989)5月11日

審査請求 有 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 コンクリート製品の製造方法

⑯ 特 願 昭62-275258

⑰ 出 願 昭62(1987)10月30日

⑱ 発 明 者 森 田 哲 夫 山形県酒田市上本町6番7号 前田製管株式会社内

⑲ 出 願 人 前田製管株式会社内 山形県酒田市上本町6番7号

⑳ 代 理 人 弁理士 米屋 武志

明 細 書

1. 発明の名称

コンクリート製品の製造方法

2. 特許請求の範囲

ボゾラン活性又はマイクロフィラー効果を有する微粉末を混入したコンクリート製品の表面に、プラズマ溶射によりセラミックス又は金属の皮膜を形成することを特徴とするコンクリート製品の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、微粉末を混入したコンクリートの表面にプラズマ溶射によりセラミックス又は金属の皮膜を形成することにより、水路、ヒューム管、ボックスカルバート、その他コンクリート製品に表面平滑性、耐摩耗性、耐酸性等の特性を付与するコンクリート製品の製造方法に関する。

(従来の技術)

従来、コンクリート製品に耐摩耗性、耐酸性等の特性を付与するために、コンクリートに耐酸セ

メントを使用したり、コンクリートの表面に樹脂系材料をコーティングする方法、或いは樹脂系成形物を貼付する方法等がある。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、従来の樹脂系材料をコーティングする方法は、コンクリートとの付着性及び塗膜厚さの不均一等により、長期間その特性を保持するのが困難である。また損傷を受けやすく、損傷を受けた場合にはコンクリート自体が摩耗又は蝕により侵されるという欠点がある。

一方、樹脂系材料による成形物をコンクリートに貼付する方法は、継目の処理が不完全になりやすいとともに、一体化が難しく、従って剥離し易いこと、また成形物には所定以上の厚さが必要であり、不経済である等の欠点がある。

(問題を解決するための手段)

本発明は、上記の如き従来の欠点を解消したコンクリート製品の製造方法を提供することを目的としたものであり、その要旨は、ボゾラン活性又はマイクロフィラー効果を有する微粉末を混入し

たコンクリート製品の表面に、プラズマ溶射によりセラミックス又は金属の皮膜を形成することを特徴とするものである。

〔実施例〕

以下、本発明を第1図乃至第3図、及び第1表乃至第5表に基づき、詳細に説明する。なお、第1図は本発明方法によって成形したコンクリート製品の部分拡大断面図、第2図は本発明に係る実施例の表面処理工程ブロック図、第3図はプラズマ溶射の説明図、第1表はシリカヒューム混入コンクリートの配合表、第2表は微粉末混入による特性表、第3表は溶射材料により付与される特性表、第4表はセラミックスの溶射材料表、第5表は金属の溶射材料表である。

第1図において、1はコンクリート製品で、その内部にはポゾラン活性又はマイクロフィラー効果を有する微粉末3が混入されており、その表面1Aにはセラミックス又は金属の皮膜2が形成されている。

ここで、ポゾラン活性とは、例えば二酸化けい

製造する際に副産される SiO_2 を主成分とする超微粒子鉱物であり、この物性は第8表に示す通りである。

第1表は、シリカヒュームを混入したコンクリートの配合例（示方配合）を示すもので、配合例1のものは、セメントに対し微粒子のシリカヒュームを約20%（重量比）、水を約30%（重量比）混入し、細骨材率（骨材中の細骨材の比率）約45%（容積比）の骨材を混入したもので、この場合のスランプ実測値（固まらないコンクリートの軟らかさ程度）は約12cm、圧縮強度は約1,200Kg/cm²である。

また、配合例2のものは、セメントにたいして微粒子のシリカヒュームを約20%（重量比）、水を約40%（重量比）混入し、細骨材率（骨材中の細骨材の比率）約45%（容積比）の骨材を混入したもので、この場合のスランプ実測値（固まらないコンクリートの軟らかさ程度）は約13.5cm、圧縮強度は約1,000Kg/cm²である。

ここで、上記シリカヒューム混入コンクリート

素やアルミナ等の可溶性のけい酸等が、セメントが水和する際に生成される水酸化カルシウムと常温のもとで徐々に化合し、不溶性の安定なけい酸カルシウム等を生成する性質であり、その結果セメントペースト硬化体が緻密になり、コンクリートの強度（圧縮強度、曲げ強度）が増加し、水密性や耐久性が向上する。

また、マイクロフィラー効果とは、空隙充填効果のことであり、超微粉末がセメント粒子の100分の1程度と微細なため、セメントと混合すると、集塊状となっているセメント粒子のブロック構造に進入して空隙を充填することが出来る。その結果組織が緻密になり、強度増進、透気性と透水性の減少等コンクリートとしての物理的性質の改善に効果がある。

上記の如きポゾラン活性又はマイクロフィラー効果を有する微粉末としては、フライアッシュ、高炉スラグ及びシリカヒューム等などが挙げられるが、これらのうち、シリカヒュームは、シリコン、フェロシリコン、その他のシリコン合金等を

は、セメントに微粒子のシリカヒュームが最密、且つ均一に充填されて密実となるため、高強度で耐摩耗性の高いものとなる。

以上は、シリカヒュームについて述べたが、それ以外の微粉末の性質等を次に述べる。

フライアッシュは、火力発電所で微粉炭を燃焼する際に排出される石炭灰の一部として副産されるもので、石炭灰の約70%～85%を占める。その物性を第6表に示す。

また、高炉スラグ微粉末は、分離粉砕方式高炉セメント工場において高炉スラグ粉末を抽出して得られるもので、従来は無機建材用原料や混和材として使用されており、この物性は第7表に示す通りである。

次に、本発明に係るコンクリート製品1の表面1Aに皮膜2を形成する表面処理工程を、第2図によって説明すると、先ず切削工程4により母材1の表面1Aに予備研削を施し、次のブラスティング工程5において、母材1の表面1Aに研削材を約5Kg/cm²～7Kg/cm²の圧縮空気のもとに吹き

付けて前記表面を粗面化する。

次に、予熱工程6において、50℃～90℃に加熱して溶射直前の水分を除去した後、溶射工程7において、プラズマの熱エネルギーにより溶射材料であるセラミックス或いは金属の粉末を熔融あるいはそれに近い状態で加熱し、前記コンクリート1の表面1Aに高速度で吹き付けてセラミックス或いは金属の皮膜2を形成する。

溶射材料として、ジルコニア・マグネシア($ZrO_2 \cdot MgO$)を使用した場合、コンクリート表面は約50℃～90℃に温度管理されている。なお、耐酸性を必要としない場合には、溶射材料として金属溶射でも良い。

第3図はプラズマ溶射の一例を示す説明図で、プラズマを発生させる作動ガス供給装置8から水素、窒素、ヘリウム、アルゴン等の気体を単独でまたは所定の割合で混合して使用し、プラズマ発生装置9に連続的に送り込み、該装置9内に設けられた正極と負極の両電極に電源装置10から電源を供給してアークを発生させる。

各種溶射材料を組合わせることによる特性を向上することができる例として、 Al_2O_3 に他の材料を添加する例について述べると、 SiO_2 を添加することにより材料コストを下げることができ、 ZrO_2 を添加することにより熱特性を向上できる。また TiO_2 や超硬合金を添加することにより、仕上性を向上させることができ、非酸化物を添加することにより耐食性を向上でき、非酸化物やレアメタルを添加することにより高機能化できる。

第4表には、溶射材料に適するセラミックス例の組成と特性を示す。また、第5表に溶射材料に適する金属例とその特性を示す。

溶射材料は、コンクリートの使用目的に応じてそれに合う特性のものが選定される。

(発明の効果)

本発明は、上記のように、ボゾラン活性又はマイクロフィラー効果を有する微粉末を混入したコンクリート製品の表面に、プラズマ溶射によりセラミックス又は金属の皮膜を形成することを特徴とするコンクリート製品の製造方法である。

しかして、ガスは解離及び電離(正と負のイオンに分かれる)した状態、即ちプラズマの状態となり、急激に膨張してプラズマ発生装置9の小孔より高温、高圧のプラズマジェットとして噴射する。

このプラズマジェットに、セラミックスや金属等の溶射材料11を混入し、これをコンクリート表面に吹き付けることにより溶射できる。なお、プラズマ発生装置9は水循環装置12からの冷却水により冷却されている。

第3表に、各種溶射材料によって付与される特性を示す。

この表から分かるように、溶射材料として優れた特性を有するものとしては、アルミナ系(Al_2O_3)、チタニア系(TiO_2)、ジルコニア系(ZrO_2)、窒化物、炭化物、硼化物等から成るセラミックスの粉末、超硬合金の粉末、及びこれらの複合化によって成る粉末等が適する。これらの溶射材料を単独あるいは組合せて耐熱性、電気絶縁性、仕上性等の諸特性を付与することができる。

したがって、コンクリート製品は、上述の微粉末混入によって緻密化、均質化され、強度が増進し、水密性や耐久性が向上するとともに、溶射による皮膜と母材の密着が完全に行われ、且つ所望の均一の厚さの皮膜を形成できる。また、セラミックス等溶射材料の有する耐摩耗性、耐酸性等の特性をコンクリート表面に付与することができるため、損傷がなく長期間の使用に耐えるコンクリートを形成できる。

更に、研削仕上げによりコンクリート表面の表面平滑性が著しく向上する。かつまた、溶射エネルギーとしてプラズマの高温、高温の熱エネルギーを利用するため、高効率で溶射材料をコンクリート表面に溶射できる等の諸効果がある。

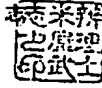
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明によって成形したコンクリート製品の部分拡大図、第2図は本発明に係る実施例の表面処理工程図、第3図はプラズマ溶射の説明図である。

- 1・・・コンクリート製品、 A・・・表面、
2・・・皮膜、 3・・・微粉末。

特許出願人 前田製管株式会社

代理人 弁理士 米 屋 武



第 1 表

(示方配合)

配合例	空気量 (%)	水セメント 比 W/C (%)	シリカヒューム セメント比 SI/C (%)	細骨材 量 S/B (%)	表 面 スラッグ 量	単 位 量 (Kg/m ³ , L/m ³)						
						水	セメント	シリカヒューム	細骨材 S	粗骨材 G	標準配合率	
						W	C	SI		5mm 10mm 15mm	M 150	
配合例 1	2.0	3.0	2.0	4.5	12.0	135	488	98	788	482	482	19.5
配合例 2	2.0	4.0	2.0	4.5	13.5	165	430	86	788	482	482	12.0

第 2 表

	ボゾラン 活 性	マイクロファイラー 効 果
フライアッシュ	フライアッシュとセメント硬化体との境界層が反応生成物で充たされ相互の結合が強化される。骨材の磨り減りが軽減される。	フライアッシュの微細な粒子がセメント粒子のフロック構造に進入して、セメントの水和を促進させる。 (鉱物質微粉末効果)
高炉スラグ粉末	細孔に不透性沈析が起り、塩類の移動が抑えられ、化学抵抗性が増大する。	
シリカヒューム	非晶質のシリカ含有量が多いこと、粉末度が細いことから水和初期から水酸化カルシウムと結合する。	セメント粒子の25分の1程度と微細なため、空隙を充てんする効果がある。

第 3 表

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	TiO ₂	N-C-B 化 物	超硬合金
数値(μ)	5~50	5~50	10~50	5~50	10~50	10~100
硬度	△		○	○	◎	◎
耐摩耗性	△		◎	◎		◎
耐酸 性	△	○	○	○	○	—
耐 熱 性	△	○	◎	○	◎	△
電気絶縁性	—	◎	○	—	◎	×
仕 上 性	—	—	—	◎	—	○

注) ◎:優る ○:良 △:可 ×:劣る —:不明

第 4 表

材 料 名	組 成	特 性
グレイアルミナ	Al ₂ O ₃ 96%—TiO ₂ 23%	安価で汎用の耐摩材料、 使用温度: 500℃以下 硬度HV 900~1000
ホワイトアルミナ	Al ₂ O ₃ 99.5%	耐摩材料、 使用温度: 1000℃以下 硬度HV 900~1100
チタニア	TiO ₂ 99%	耐摩材料、 耐酸皮膜、磨り特性良好 使用温度: 500℃以下 硬度HV 600~700
アルミナチタニア	Al ₂ O ₃ —TiO ₂ 13%	硬密で滑らかな耐摩皮膜 粒子間結合力が強く良好な皮膜 使用温度: 500℃以下 硬度HV 800~950
アルミナチタニア	Al ₂ O ₃ —TiO ₂ 40%	上記アルミナチタニアより更に硬密で滑 らかになるが、硬度は低くなる。
スピネル	MgO—Al ₂ O ₃ 71%	耐摩耐熱材料 電気絶縁性良好
ムライト	Al ₂ O ₃ —SiO ₂ 22%	耐高酸化、 耐スポンジ性、皮膜ガラス質形成
ジルコニア イットリア	ZrO ₂ —Y ₂ O ₃ 4% ZrO ₂ —Y ₂ O ₃ 6% ZrO ₂ —Y ₂ O ₃ 8% ZrO ₂ —Y ₂ O ₃ 12% ZrO ₂ —Y ₂ O ₃ 20%...	耐熱、耐熱性最も高い、 耐熱衝撃性に優れている Y ₂ O ₃ 8%以上 安定化ジルコニア Y ₂ O ₃ 多い程熱膨張率が大きくなる
ジルコニア マグネシア	ZrO ₂ —MgO 8% ZrO ₂ —MgO 24%	耐熱、耐熱衝撃、耐食、耐酸皮膜、 活性性の耐火物の用治に良し。
ジルコニア カルシア	ZrO ₂ —CaO 4% ZrO ₂ —CaO 1% ZrO ₂ —CaO 31%	耐熱、耐熱性、耐熱衝撃性、 耐食性、耐食性有り Y ₂ O ₃ より安価な耐熱コーティング材料
その他、次のものも耐熱材料として使用できる。 1) アルミナ・ジルコニア Al ₂ O ₃ —ZrO ₂ 2) ジルコン ZrO ₂ —SiO ₂ 3) ジルコニア・ムライト Al ₂ O ₃ —ZrO ₂ —SiO ₂ 4) マグネシアシリカ MgO—SiO ₂		

第 5 表

材料名 (主成分)	比重	硬 度	特 性
Ni, Al, Mo 合金	8.5	RB75~80	耐用温度: 450℃ 広い範囲の一般用途、エロージョンに耐 性母材にかかる温度: 250℃以下
Ni, Cr 合金	8.8	RB90~95	耐用温度: 760℃ 耐ヤビテーション性、耐摩滅性、耐食性 母材にかかる温度: 250℃以下
Ni, Cr 合金	8.8	RC30~35	耐用温度: 650℃ 耐食性、耐摩滅性に優れる母材に かかる温度: 250℃以下
Al, Ti, Nb 合金	9.0	RB65~70	耐用温度: 370℃ 耐食性、機械加工容易、加工硬化性母材 にかかる温度: 250℃以下
鉄	8.3	HRC39	Cr, Al, Mo, Si, Fe の合金セルフ・ボ ンディング・タイプ。耐エロージョン耐熱、 耐酸化、耐腐化
タングステン	13.8	HRC53	W(80%以上)、C, Fe, Co の合金鉄密で 超硬な皮膜
クロミツ	5.1	HRC72	Cr ₂ O ₃ 、耐用温度: 537℃、耐アブレ ーション、耐エロージョン
その他、次のものも海防材料として使用できる。 1) モリブデン系(Mo) 2) ステンレス系(SUS 304 L、SUS 316 L、SUS 316 L) 3) 銅系(Cu)			

第 6 表

		JIS A6201-74	ASTM C618-77
化学 成分	二酸化けい素(SiO ₂) (%)	45 以上	70.0 以上
	同上+アルミナ(Al ₂ O ₃) +酸化鉄(Fe ₂ O ₃) (%)	—	30 以下
	水分 (%)	1 以下	12.0 以下
	強熱減量 (%)	5 以下	5.0 以下
	三酸化イオウ(SO ₃) (%)	—	5.0 以下
	酸化マグネシウム(MgO) (%)	—	1.50 以下
物理 的性質	可溶性アルカリ(Na ₂ O当量) (%)	—	—
	比重	1.95 以上	—
	粉末度 比表面積(ブレン法)(m ² /g)	2400 以上	—
	45μm ふるい残分 (%)	—	34 以下
	単位水量比 (%)	102 以下	105 以下
	圧縮強度比 28 日 (%)	60 以上	—
	91 日 (%)	70 以上	—
	ポラン活性 セメントモルタル強度比 28 日 (%)	—	75 以上
	指数 石灰モルタル強度 7 日 (kgf/cm ²)	—	56 以上
	安定性 オートクレーブ膨張収縮 (%)	—	0.8 以下
	強熱減量 × 45μm ふるい残分 (%)	—	255 以下
	乾燥収縮 モルタル 28 日 (%)	—	+0.03 以下
	アルカリ反応性 モルタル膨張 14 日 (%)	—	+ 20 以下

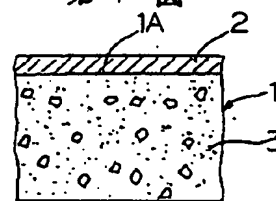
第 7 表

	値
塩基度 $b = (\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3) / \text{SiO}_2$	1.4 以上
酸化亜イオウ S	20 以下
三酸化マグネシウム MgO	30 以下
酸化マグネシウム MgO	100 以下
水分	10 以下
揮発分	30 以下
比重	2.8 以上
比表面積 (ブレン方法) (cm^2/g)	2750 以上
活性度指数 SAT	
7 日	55 以上
28 日	75 以上
81 日	85 以上
モルタルのフロー値比	95% 以上
比表面積の均一性 (cm^2/g)	提出見本 試料の値の 250 以内

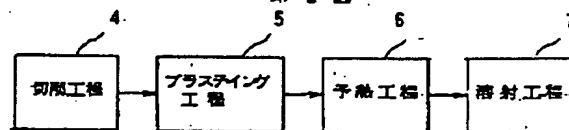
第 8 表

種 類	比重	比表面積 (計算値) (cm^2/g)	平均粒径 (μm)
Si		200,000	0.18
FeCrSi	2.42	160,000	0.18
FeSi - 50%	2.30	150,000	0.21
FeSi - 75% (熱処理型)		130,000	0.23
FeSi - 75%	2.21	130,000	0.26
CaSi	2.55		
SiMn	3.13		
単位容重量	150 ~ 300 kg/m^3		
比表面積 (BET法)	約 185,000 cm^2/g		

第 1 図



第 2 図



第 3 図

